

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開2002-18278

(P2002-18278A)

(43)公開日 平成14年1月22日(2002.1.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
B 01 J 19/24		B 01 J 19/24	Z 2 G 0 4 2
C 08 F 2/46		C 08 F 2/46	2 G 0 5 8
G 01 N 27/447		G 01 N 31/20	4 G 0 7 5
31/20		35/08	A 4 J 0 1 1
35/08		37/00	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-206571(P2000-206571)

(22)出願日 平成12年7月7日(2000.7.7)

(71)出願人 000173751

財団法人川村理化学研究所

千葉県佐倉市坂戸631番地

(72)発明者 寺前 敏司

千葉県佐倉市大崎台1-20-10-204

(72)発明者 六澤 孝典

千葉県佐倉市大崎台4-35-4

(74)代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 親水性接液部を有する微小ケミカルデバイス及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、高い親水性の接液部表面を有することにより広範囲の生体物質に対して低い吸着性を示し、且つ、耐水性低下を呈しない微小ケミカルデバイス及びその簡便な製造方法を提供することにある。

【解決手段】 溶液の接する空洞の少なくとも1つの面が、(a)その単独重合体の水との接触角が50度以上である架橋重合性化合物と、(b)両親媒性の重合性化合物との共重合体で、水との接触角が35度以下で、且つ25℃の水への24時間浸漬による重量増加が10%以下である共重合体で形成されている、親水性接液部を有する微小ケミカルデバイス、及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶液の接する空洞の少なくとも1つの面が、(a)その単独重合体の水との接触角が50度以上である架橋重合性化合物と、(b)両親媒性の重合性化合物との共重合体で、水との接触角が35度以下で、且つ25℃の水への24時間浸漬による重量増加が10%以下である共重合体で形成されている、親水性接液部を有する微小ケミカルデバイス。

【請求項2】 幅もしくは直径が0.3μm~10m m、高さ0.3μm~3mmの空洞状の接液部が形成された請求項1に記載の微小ケミカルデバイス。

【請求項3】 (a)架橋重合性化合物が、1分子中に2個以上の重合性炭素-炭素不飽和結合を有する化合物であり、且つ(b)両親媒性重合性化合物が、1分子中に1個以上の重合性炭素-炭素不飽和結合を有する化合物である請求項1又は2に記載の微小ケミカルデバイス。

【請求項4】 重合性化合物(b)が、25℃のシクロヘキサン:トルエン=5:1(重量比)混合溶媒に対して25重量%以上溶解し、且つ0℃の水に対して0.5重量%以上溶解する化合物である請求項1~3のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイス。

【請求項5】 重合性化合物(b)のグリフィンのHLB値が、1.0~1.6である請求項1~4のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイス。

【請求項6】 重合性化合物(b)が、繰り返し数6~20のポリエチレングリコール鎖を有する化合物である請求項1~4のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイス。

【請求項7】 重合性化合物(b)が、炭素原子数6~20のアルキル基又はアルキレン基を有する化合物である請求項1~6のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイス。

【請求項8】 重合性化合物(b)が、炭素数6~20個のアルキル基を持つアルキルフェニル基含有化合物である請求項7に記載の微小ケミカルデバイス。

【請求項9】 (イ)表面に四部を有する部材(A)の四部が形成された面に他の部材(B)が接着されており、部材(A)と部材(B)との間に空洞状の接液部が形成された構造、もしくは、(ロ)部材(A)と部材(B)の間に固体状物質(C)が充填されており、固体状物質(C)の欠損部として部材(A)と部材(B)との間に空洞状の接液部が形成された構造を有する、請求項1~8のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイス。

【請求項10】 共重合体中の架橋重合性化合物(a)1重量部に対する重合性化合物(b)の重量比が0.1~5である請求項1~8のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイス。

【請求項11】 (1)その単独重合体の水との接触角

が50度以上である、活性エネルギー線により重合可能な架橋重合性化合物(a)と、架橋重合性化合物(a)と共に重合体を形成しうる、両親媒性の活性エネルギー線により重合可能な重合性化合物(b)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物(i)を基材に塗工し塗膜を形成する工程、(2)塗膜の欠損部と成す部分以外の部分に活性エネルギー線を照射し、照射部の組成物(i)を硬化させる工程、(3)非照射部の未硬化の組成物(i)を除去し、硬化塗膜の欠損部として凹部を形成する工程、及び、(4)凹部形成面に他の部材を接着し凹部を空洞と成す工程とを含む、水との接触角が35度以下であり、且つ25℃の水の24時間浸漬による重量増加が10%以下である組成物(i)の硬化物で形成された層を有し、該層に於いて組成物(i)硬化物の欠損部として空洞状の接液部を有する微小ケミカルデバイスの製造方法。

【請求項12】 活性エネルギー線硬化性組成物(i)の架橋重合性化合物(a)1重量部に対する重合性化合物(b)の混合比(重量比)が0.1~5である請求項11に記載の微小ケミカルデバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微小なケミカルデバイス、即ち、部材に微小な流路、反応槽、電気泳動カラム、膜分離機構などの構造が形成された、化学、生化学、物理化学用などの微小反応デバイス(マイクロ・リアクター)や、集積型DNA分析デバイス、微小電気泳動デバイス、微小クロマトグラフィーデバイスなどの微小分析デバイスに関し、更に詳しくは、積層された部材の単数又は複数の層中の欠損部として、流路や貯液槽などとして使用される空洞状の接液部を有する微小ケミカルデバイス及びその製造方法に関し、該接液部の表面が親水化された微小ケミカルデバイス及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明者らによる特開平2000-46797号公報には、活性エネルギー線硬化性組成物を基材に塗工し、活性エネルギー線をバーニング照射することによって、凹部となる部分以外の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させ、未照射部の未硬化の活性エネルギー線硬化性組成物を除去することによって基材表面に溝状の凹部が形成された微小ケミカルデバイスの製造方法が記載されている。

【0003】しかしながら、該公報に記載の方法で作製した微小ケミカルデバイスは、蛋白質などの生体化学物質がガラスやシリコン等に比べて吸着し易く、極微量或いは極希薄濃度の試料を取り扱う場合には、吸着により試料の一部又は全部が失われがちであるという問題があった。

【0004】一方、プラスチックの表面を親水化するこ

とにより生化学物質の吸着を抑制できることが知られている。そして、一般的なプラスチックの親水化方法として、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理などの物理的表面処理；スルホン化などの化学的表面処理；界面活性剤や親水性物質の練り込み法；成形材料として親水基を有する重合体の使用；親水性重合体によるコーティング等が知られている。

【0005】これらの中では、微小ケミカルデバイスの接液部となる微小な空洞表面の親水化に適用可能であり、かつ生化学物質の吸着を抑制するほど高い親水化が可能な方法としては、化学的表面処理法や表面グラフト法が挙げられるが、低い吸着性を示す系が限られていたり、工程が複雑であるなどの問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、高い親水性の接液部表面を有することにより広範囲の生体物質に対して低い吸着性を示し、且つ、耐水性低下を呈しない微小ケミカルデバイス及びその簡便な製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、架橋重合性化合物と両親媒性の重合性化合物から成る組成物の硬化物が、水に対して非懸濁性でありながら、高い表面親水性を示すこと、及び該組成物として、活性エネルギー線で露光することにより微小なパターンの形成が可能な組成物を選択できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、(1) 溶液の接する空洞の少なくとも1つの面が、(a) その単独重合体の水との接触角が50度以上ある架橋重合性化合物と、

(b) 両親媒性の重合性化合物との共重合体で、水との接触角が35度以下で、且つ25℃の水への24時間浸漬による重量増加が10%以下である共重合体で形成されている、親水性接液部を有する微小ケミカルデバイスと、

【0009】(2) 幅もしくは直径が0.3μm~10mm、高さ0.3μm~3mmの空洞状の接液部が形成された(1)に記載の微小ケミカルデバイスと、

【0010】(3) (a) 架橋重合性化合物が、1分子中に2個以上の重合性炭素-炭素不飽和結合を有する化合物であり、且つ、(b) 両親媒性重合性化合物が、1分子中に1個以上の重合性炭素-炭素不飽和結合を有する化合物である(1)又は(2)に記載の微小ケミカルデバイスと、

【0011】(4) 重合性化合物(b)が、25℃のシクロヘキサン:トルエン=5:1(重量比)混合溶媒に対して25重量%以上溶解し、且つ0℃の水に対して0.5重量%以上溶解する化合物である(1)~(3)のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイスと、

【0012】(5) 重合性化合物(b)のグリフィンのHLB値が、10~16である(1)~(4)のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイスと、

【0013】(6) 重合性化合物(b)が、繰り返し数6~20のポリエチレングリコール鎖を有する化合物である(1)~(4)のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイスと、

【0014】(7) 重合性化合物(b)が、炭素原子数6~20のアルキル基又はアルキレン基を有する化合物である(1)~(6)のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイスと、

【0015】(8) 重合性化合物(b)が、炭素数6~20個のアルキル基を持つアルキルフェニル基含有化合物である(7)に記載の微小ケミカルデバイスと、

【0016】(9) (イ) 表面に凹部を有する部材(A)の四部が形成された面に他の部材(B)が接着されており、部材(A)と部材(B)との間に空洞状の接液部が形成された構造、もしくは、(ロ) 部材(A)と部材(B)の間に固体状物質(C)が充填されており、

20 固体状物質(C)の欠損部として部材(A)と部材(B)との間に空洞状の接液部が形成された構造を有する、(1)~(8)のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイスと、

【0017】(10) 共重合体中の架橋重合性化合物(a)1重量部に対する重合性化合物(b)の重量比が0.1~5である(1)~(8)のいずれか1つに記載の微小ケミカルデバイスと、

【0018】(11) (1) その単独重合体の水との接触角が50度以上ある、活性エネルギー線により重合可能な架橋重合性化合物(a)と、架橋重合性化合物(a)と共に重合体を形成しうる、両親媒性の活性エネルギー線により重合可能な重合性化合物(b)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物(i)を基材に塗工し塗膜を形成する工程、

【0019】(2) 塗膜の欠損部と成す部分以外の部分に活性エネルギー線を照射し、照射部の組成物(i)を硬化させる工程、(3) 非照射部の未硬化の組成物(i)を除去し、硬化塗膜の欠損部として凹部を形成する工程、及び、

40 【0020】(4) 凹部形成面に他の部材を接着し凹部を空洞と成す工程とを含む、水との接触角が35度以下であり、且つ25℃の水の24時間浸漬による重量増加が10%以下である組成物(i)の硬化物で形成された層を有し、該層に於いて組成物(i)硬化物の欠損部として空洞状の接液部を有する微小ケミカルデバイスの製造方法と、及び、

【0021】(12) 活性エネルギー線硬化性組成物(i)の架橋重合性化合物(a)1重量部に対する重合性化合物(b)の混合比(重量比)が0.1~5である(11)に記載の微小ケミカルデバイスの製造方法とを

含むものである。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の微小ケミカルデバイスは、内部に空洞状の接液部が形成されたものである。接液部の形状は任意であり、例えば、微小ケミカルデバイス表面から見た形状が、液体流路、電気泳動カラム、クロマトカラムなどとして使用することの出来る直線、分岐、樹型、曲線、渦巻き、ジグザグ、その他の線状や分岐した線状；貯液槽や反応槽などとして使用することの出来る円形や矩形などの形状；バルブ機構や膜分離機構などの機構の一部となる構造、これらの連結された形状、等であり得る。

【0023】また、これらの接液部の断面形状は、円形、矩形（角の丸められた矩形を含む）、台形、その他の複雑な形状であり得る。これらの空洞状の接液部は微小ケミカルデバイス外部と連絡していても良いし、連絡していないなくても良いが、連絡している場合に本発明の効果が十分に発揮される。

【0024】本発明の微小ケミカルデバイスは、表面に凹部が形成された部材（A）の、凹部が形成された面に他の部材（B）が接着され、部材（A）の凹部と部材（B）でもって空洞状の接液部が形成されたものであることが好ましい。この場合には、接液部は、上面（又は下面）と側面が部材（A）、下面（又は上面）が部材（B）となる。表面に凹部が形成された部材（A）は、射出成形、溶融レプリカ法、溶媒キャスト法、フォトリソグラフィーなどの方法により製造できる。

【0025】本発明の微小ケミカルデバイスはまた、部材（A）と部材（B）の間に、空洞状の接液部となる部分を除いて固体状物質（C）が充填されて互いに接着されており、固体状物質（C）の欠損部として、部材（A）と部材（B）との間に空洞状の接液部が形成されたものであることが好ましい。この場合には、接液部は、上面（又は下面）が部材（A）、側面が固体状物質（C）、下面（又は上面）が部材（B）となる。

【0026】このような構造は、例えば、（a）部材（A）上に、フォトリソグラフィー等の方法により欠損部を有する固体状物質（C）層を形成し、その上に部材（B）を接着する方法、（い）間隔を置いて設置された部材（A）と部材（B）の間に、活性エネルギー線で硬化して固体状物質（C）となる液状組成物を充填してバターニング露光により硬化させ、非露光部の未硬化組成物を除去して空洞とする方法、（う）間隔を置いて設置された部材（A）と部材（B）の間に、フッ素系樹脂などで形成された接液部の型材を置いた状態で、液体状の固体状物質（C）前駆体を充填して硬化させ、その後、型材を除去して空洞とする方法などにより実施出来る。

【0027】本発明の微小ケミカルデバイスに於ける空洞状の接液部の寸法は、微小ケミカルデバイス表面から見て、幅もしくは直径が0.3μm～10mm、好まし

くは3μm～1mmである。また、高さ（表面から見た奥行き）は0.3μm～3mm、好ましくは3μm～300μmである。これらの寸法未満でも本発明は適用可能であるが、製造が相當に困難となる。また、これらの値以上でも本発明は適用可能であるが、微小ケミカルデバイスとしての有用性が低下する。

【0028】本発明の微小ケミカルデバイスの接液部は、その上面、側面、下面のうちの少なくとも1つの面、好ましくは2つ以上の面、最も好ましくは全ての面が、水との接触角が35度以下、好ましくは25度以下の共重合体で構成されている。水との接触角が小さいほど、即ち、表面親水性の程度が高いほど、吸着性が低く、水との接触角が35度を超えるとその効果に劣ったものとなる。

【0029】一方、本発明の微小ケミカルデバイスの接液部の水との接触角の下限は0度であってよいが、5度以上であることが好ましく、8度以上であることが更に好ましい。過剰に小さると共重合体が水に対して膨潤性となりやすく、使用時に層間の剥離などが生じ易くなる。

【0030】なお、本発明の微小ケミカルデバイスにおける接液部は微小であるため、その表面の水との接触角を測定することは多くの場合困難である。そのような場合には、同一条件で他の形状（例えば塗膜状）の共重合体を作製し、その表面の接触角の測定値でもって代えることとする。

【0031】また本発明の微小ケミカルデバイスの接液部を構成する共重合体は、その乾燥物を25℃の水に24時間浸漬したときの重量増加が10%以下のものである。即ち、本発明の微小ケミカルデバイスの接液部を構成する樹脂は、湿潤条件下でゲルではない。重量増加がこの値より大きいと使用が困難となる。なお、この場合も、同一条件で他の形状（例えばフィルム状）の共重合体を作製し、その重量増加の測定値でもって代えることとする。

【0032】このような、水に非膨潤性でありながら高い表面親水性を示す共重合体は、架橋重合性化合物（a）と、両親媒性の重合性化合物（b）との共重合体とすることにより実現できる。共重合は、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合を問わないが、架橋重合性化合物（a）、重合性化合物（b）のいずれもが微小ケミカルデバイスの内部、表面ともに存在するものであり、ランダム共重合であることが、製造が容易であり好ましい。

【0033】もちろん、表面と内部でその濃度が異なる、いわゆる傾斜構造であることも可能である。しかしながら、架橋重合性化合物（a）の重合体で形成された接液部の表面にのみ重合性化合物（b）をブロック共重合又はグラフト共重合で結合したものは、本発明の微小ケミカルデバイスに含まれない。

【0034】共重合体を構成する架橋重合性化合物

(a) と重合性化合物 (b) の好ましい割合は、架橋重合性化合物 (a) 及び重合性化合物 (b) の種類や組み合わせによって異なるが、架橋重合性化合物 (a) 1重量部に対して、重合性化合物 (b) 0.2重量部以上であることが好ましく、0.5重量部以上であることが更に好ましい。

【0035】架橋重合性化合物 (a) 1重量部に対する重合性化合物 (b) の割合が0.2重量部よりも少ないと、水との接触角が小さい親水性表面を形成することが困難となる。また、重合性化合物 (b) の割合は、架橋重合性化合物 (a) 1重量部に対して、5重量部以下であることが好ましく、3重量部以下であることが更に好ましい。架橋重合性化合物 (a) 1重量部に対する重合性化合物 (b) の割合が5重量部よりも多い場合、水に対して膨潤性となりがちであり、接液部を構成する重合体がゲル化するものに成りがちである。

【0036】架橋重合性化合物 (a) は重合して架橋重合体となる化合物であり、且つ、その単独重合体が水との接触角50度以上を示すものであれば、任意の化合物を用いることができる。単独重合体が水との接触角50度未満を示すものは、得られる成形物が水に対して膨潤性となったり、耐水性に劣るものとなりがちである。

【0037】架橋重合性化合物 (a) は、その単独重合体が水との接触角60度以上を示すものが好ましく、70度以上を示すものが更に好ましい。水との接触角の上限は特に限定する必要はないが、得られる成型物の親水性を減じないためには90度以下であることが好ましい。

【0038】架橋重合性化合物 (a) は、例えばエポキシ樹脂のような熱硬化性の化合物であっても良いが、硬化速度の速さと製造の容易さから、活性エネルギー線架橋重合性化合物が好ましい。活性エネルギー線架橋重合性化合物は、ラジカル重合性、アニオン重合性、カチオン重合性等の任意のものであってよい。活性エネルギー線架橋重合性化合物は、重合開始剤の非存在下で重合するものに限らず、重合開始剤の存在下でのみ活性エネルギー線により重合するものも使用することができる。

【0039】そのような活性エネルギー線架橋重合性化合物としては、1分子中に2個以上の重合性の炭素-炭素二重結合を有する物が好ましく、末端エチレン基を少なくとも2個含有する重合性不飽和化合物が好ましく、中でも、反応性の高い(メタ)アクリル系化合物〔以下、「(メタ)アクリル」は、「メタクリル又はアクリル」を意味する。(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルなどについても同様である。〕やビニルエーテル類、また光重合開始剤の不存在下でも硬化するマレイミド系化合物が好ましい。

【0040】活性エネルギー線架橋重合性化合物として使用できる(メタ)アクリル系モノマーとしては、例え

- ば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2,2'-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシボリエチレンオキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシボリプロピレンオキシフェニル)プロパン、ヒドロキシジビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロベンタニルジアクリレート、
 10 【0041】ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、N-メチレンビスアクリルアミドの如き2官能モノマー；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、カブロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレートの如き3官能モノマー；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートの如き4官能モノマー；ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートの如き6官能モノマー、などが挙げられる。
 20 【0042】また、活性エネルギー線架橋重合性化合物として、重合性オリゴマー(プレポリマーとの呼ぶれる)も用いることもでき、例えば、重量平均分子量が500~50000のものが挙げられる。そのような重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリエーテル樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリブタジエン樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、分子末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリウレタン樹脂、などが挙げられる。
 30 【0043】これらの化合物は、単独で用いることもでき、また、2種類以上を混合して用いることもできる。接着性を増すなどの目的で、单官能モノマー、例えば、单官能(メタ)アクリル系モノマーを混合することも可能である。
 40 【0044】マレイミド系の架橋重合性モノマーとしては、例えば、4,4'-メチレンビス(N-フェニルマレイミド)、2,3-ビス(2,4,5-トリメチル-3-エニル)マレイミド、1,2-ビスマレイミドエタン、1,6-ビスマレイミドヘキサン、トリエチレングリコールビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンジマレイミド、m-トリレンジマレイミド、N,N'-1,4-フェニレンジマレイミド、N,N'-ジフェニルメタンジマレイミド、
 【0045】N,N'-ジフェニルエーテルジマレイミド、N,N'-ジフェニルスルホンジマレイミド、1,4-ビス(マレイミドエチル)-1,4-ジアゾニアビシクロ-[2,2,2]オクタジクロリド、4,4'-イソプロピリデンジフェニル=ジシアナート・N,N'-((メチレンジ-p-フェニレン)ジマレイミドの如き2官能マレイミド；N-(9-アクリジニル)マレイミドの如きマレイミド基とマレイミド基以外の重合性

官能基とを有するマレイミド等が挙げられる。

【0046】マレイミド系の架橋重合性オリゴマーとしては、例えば、ポリテトラメチレングリコールマレイミドカブリエート、ポリテトラメチレングリコールマレイミドアセテートの如きポリテトラメチレングリコールマレイミドアルキレートなどが挙げられる。

【0047】これらのマレイミド系のモノマー やオリゴマーは単独で使用することもでき、2種類以上を混合して用いることもでき、また、例えば、ビニルモノマー、ビニルエーテル類、アクリル系モノマーの如き重合性炭素・炭素二重結合を有する化合物と併用して共重合させることもできる。

【0048】架橋重合性化合物は、複数種の重合性化合物の混合物であり得る。例えば、活性エネルギー線架橋重合性化合物の硬化物が架橋重合体となるためには、活性エネルギー線架橋重合性化合物は、多官能のモノマー及び／又はオリゴマーを含有することが必要であるが、その他に、単官能のモノマー及び／又はオリゴマーを混合することも可能である。

【0049】混合使用することができる单官能(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、アルキル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジアルキル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルキルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロールアクリレートメタクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、

【0050】2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロビルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロビルアクリレート、エチレノキサイド変性フタル酸アクリレート、w-カルゴキシアプロラクトンモノアクリレート、2-アクリロイルオキシプロビルハイドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリル酸ダイマー、2-アクリロイスオキシプロピリヘキサヒドロハイドロジェンフタレート、フッ素置換アルキル(メタ)アクリレート、

【0051】塩素置換アルキル(メタ)アクリレート、スルホン酸ソーダエトキシ(メタ)アクリレート、スルホン酸-2-メチルプロパン-2-アクリルアミド、燐酸エステル基を有する(メタ)アクリレート、スルホン酸エステル基を有する(メタ)アクリレート、シラノ基を有する(メタ)アクリレート、((ジ)アルキル)アミノ基を有する(メタ)アクリレート、4級((ジ)アルキル)アンモニウム基を有する(メタ)アクリレート、(N-アルキル)アクリルアミド、(N,N-ジアルキル)アクリルアミド、アクリロイルモリホリンなど

が挙げられる。

【0052】混合使用できる单官能マレイミド系モノマーとしては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ドデシルマレイミドの如きN-アルキルマレイミド；N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-脂環族マレイミド；N-ベンジルマレイミド；N-フェニルマレイミド、N-(アルキルフェニル)マレイミド、N-ジアルコキシフェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2-エチル-6-メチルフェニル)マレイミドの如きN-(置換又は非置換フェニル)マレイミド；

【0053】N-ベンジル-2,3-ジクロロマレイミド、N-(4'-フルオロフェニル)-2,3-ジクロロマレイミドの如きハロゲンを有するマレイミド；N-(4-カルボキシ-3-ヒドロキシフェニル)マレイミドの如きカルボキシ基を有するマレイミド；N-メトキシフェニルマレイミドの如きアルコキシ基を有するマレイミド；N-[3-(ジエチルアミノ)プロビル]マレイミドの如きアミノ基を有するマレイミド；N-(1-ビニル)マレイミドの如き多環芳香族マレイミド；N-(ジメチルアミノ-4-メチル-3-クマリニル)マレイミド、N-(4-アニリノ-1-ナフチル)マレイミドの如き複素環を有するマレイミドなどが挙げられる。

【0054】重合性化合物(b)は、架橋重合性化合物(a)と共重合可能な重合性官能基を有するものである。架橋重合性化合物(a)が活性エネルギー線架橋重合性化合物である場合には、重合性化合物(b)も活性エネルギー線により重合可能な化合物であることが好ましい。架橋重合性化合物(a)が1分子中に2個以上の重合性炭素-炭素不飽和結合を有する化合物である場合には、重合性化合物(b)は、1分子中に1個以上の重合性炭素-炭素不飽和結合を有する化合物であることが好ましい。重合性化合物(b)は架橋重合体となるものである必要はないが、架橋重合体となる化合物であってもよい。

【0055】重合性化合物(b)は、両親媒性の化合物である。両親媒性の化合物とは、分子中に親水基と疎水基を有し、水、疎水性溶媒の両者とそれぞれ相溶する化合物を言う。この場合の相溶とは、相分離しないことを言い、ミセルを形成して安定的に分散している状態も含まれる。重合性化合物(b)は、0℃において、水に対する溶解度が0.5重量%以上で、且つ25℃のシクロヘキサン：トルエン=5:1(重量比)混合溶媒に対する溶解度が25重量%以上であることが好ましい。

【0056】ここで言う溶解度は、例えば、溶解度が0.5重量%以上である化合物とは、0.5重量%の化合物が溶解可能であり、更にそれ以上の重量の化合物が

11

溶解可能であることを言う。溶解度が0.5重量%の化合物は溶媒に溶解しないものの、該化合物中にごくわずかの溶媒が溶解可能であるものは含まない。水に対する溶解度、あるいはシクロヘキサン：トルエン=5:1(重量比)混合溶媒に対する溶解度の少なくとも一方がこれらの値より低い化合物を使用すると、高い表面親水性と耐水性の両者を満足することが困難となる。

【0057】重合性化合物(b)は、親水性と疎水性のバランスが、グリフィンのHLB(エイチ・エル・ビー)値にして11~16の範囲にあるものが好ましく、11~15の範囲にあるものが更に好ましい。この範囲外では、高い親水性と耐水性に優れた成形物を得ることが困難であるか、それを得るための混合比が極めて限定されたものとなり、成形物の性能が不安定となりがちである。

【0058】重合性化合物(b)が有する親水基は任意であり、例えば、アミノ基、アンモニウム基、オスフォニウム基の如きカチオン基；スルホン基、磷酸基、カルボニル基の如きアニオン基；水酸基、ポリエチレングリコール基、アミド基の如きノニオン基；アミノ酸基の如き両性イオン基であってよい。重合性化合物(b)は、親水基として、繰り返し数6~20のポリエチレングリコール鎖を有する化合物が特に好ましい。

【0059】重合性化合物(b)の疎水基としては、例えば、アルキル基、アルキレン基、アルキルフェニル基、長鎖アルコキシ基、フッ素置換アルキル基、シロキサン基などが挙げられる。

【0060】重合性化合物(b)は、疎水基として炭素数6~20のアルキル基又はアルキレン基を有する化合物であることが好ましい。炭素数6~20のアルキル基又はアルキレン基は、アルキルフェニル基やアルコキシ基などの形でもよい。

【0061】重合性化合物(b)は、親水基として繰り返し数6~20のポリエチレングリコール鎖を有し、且つ、疎水基として炭素原子数6~20のアルキル基又はアルキレン基を有する化合物であることが好ましい。好ましく使用できる重合性化合物(b)として、一般式(1)で表わされる化合物を挙げることができる。

【0062】一般式(1)



(式中、R¹は水素、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表わし、R²は炭素数1~3のアルキレン基を表わし、nは6~20の整数を表わす。-φ-はフェニレン基を表わし、R³は炭素数6~12のアルキル基を表す。)

【0063】R³は炭素数6~12のアルキル基であり、具体的には、ヘキシル基、ヘアチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、好ましくはノニル基又はドデシル基である。一般式(1)において、R²の炭素数やnの値がこの範囲外であると、高い表面親

12

水性と耐水性の両者を満足することが困難となる。また、n数が大きいほど、R³の炭素原子数も大きいことが好ましい。

【0064】n数とR³の炭素数の関係はグリフィンのエイチ・エル・ビー(HLB)値にして11~16の範囲にあることが好ましく、11~15の範囲にあることが特に好ましい。上述した重合性化合物(b)の中でも、ノニルフェノキシボリエチレングリコール(n=8~17)(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシボリプロピレングリコール(n=8~17)(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0065】架橋重合性化合物(a)と重合性化合物(b)との共重合比は、架橋重合性化合物(a)及び重合性化合物(b)の種類や組み合わせによって異なるが、一般的に架橋重合性化合物(a)1重量部に対して、重合性化合物(b)が0.2重量部~5重量部であり、更に好ましくは0.5重量部~3重量部である。

【0066】架橋重合性化合物(a)1重量部に対する重合性化合物(b)の割合が0.2重量部よりも少ない場合、水との接触角が小さい親水性表面を形成することが困難となる。逆に架橋重合性化合物(a)1重量部に対する重合性化合物(b)の割合が5重量部よりも多い場合は、水に対して膨潤性となりがちであり、成形物が耐水性に劣るものとなりがちである。

【0067】本発明に於いては、架橋重合性化合物(a)及び重合性化合物(b)の種類と混合比を適宜選択することにより、湿润状態でゲル化せず、かつ高親水性・低吸着性を示す接液部を有する微小ケミカルデバイスを製造することが出来る。勿論、接液部の各面を異なる方法で親水化してもよく、例えば上面となる部材のみ、スルホン化などによる親水化処理を行った部材を使用しても良い。

【0068】本発明の製造方法は、(1)活性エネルギー線により重合可能な架橋重合性化合物(a)と、該架橋重合性化合物(a)と共に重合体を形成しうる、活性エネルギー線により重合可能な重合性化合物(b)を含有する活性エネルギー線硬化性の組成物(i)を基材に塗工し未硬化の塗膜を形成する工程、

【0069】(2)塗膜の欠損部と成す部分以外の部分に活性エネルギー線を照射し、照射部の組成物(i)を硬化させる工程、(3)非照射部の未硬化の組成物(i)を除去し、硬化塗膜の欠損部として凹部を形成する工程、及び、(4)凹部形成面に他の部材を接着し、凹部を空洞と成す工程、を経て形成された、内部に組成物(i)の硬化物で形成された層を有し、該層に於いて組成物(i)硬化物の欠損部として空洞状の接液部を有する微小ケミカルデバイスの製造方法であり、

【0070】(I)架橋重合性化合物(a)が、その単独重合体が水との接触角50度以上を示すものであること、(II)重合性化合物(b)が、両親媒性化合物であ

13

ること、及び、(III)組成物(i)が、その硬化物が、水との接触角が35度以下であり、かつ25°Cの水への24時間浸漬による重量増加が10%以下を示すものであることを特徴とする。

【0071】架橋重合性化合物(a)は、上記した架橋重合性化合物(a)の中で活性エネルギー線照射により重合して架橋重合体となるものである。従って、その単独重合体の水との接触角や水に対する膨潤性については、架橋重合性化合物(a)と同様である。本発明の製造方法において架橋重合性化合物(a)として使用できる化合物は、本発明の微小ケミカルデバイスにおいて、架橋重合性化合物(a)として好ましく使用できる活性エネルギー線架橋重合性化合物として例示されたものと同じものを例示できる。

【0072】重合性化合物(b)は、上記した重合性化合物(b)の中で活性エネルギー線照射により重合し、架橋重合性化合物(a)と共に重合体を形成することが可能なものである。本発明の製造方法において重合性化合物(b)として使用できる化合物は、本発明の微小ケミカルデバイスにおいて好ましく使用できる、活性エネルギー線架橋重合性化合物と共に重合可能な重合性化合物(b)として例示されたものと同じものが例示できる。

【0073】架橋重合性化合物(a)と重合性化合物(b)との使用割合は、架橋重合性化合物(a)及び重合性化合物(b)の種類や組み合わせによって異なるが、架橋重合性化合物(a)1重量部に対して、重合性化合物(b)0.2重量部～5重量部であり、より好ましくは0.5重量部～3重量部である。架橋重合性化合物(a)1重量部に対する重合性化合物(b)の割合が0.2重量部よりも少ない場合、水との接触角が小さい親水性表面を形成することが困難となる。

【0074】架橋重合性化合物(a)1重量部に対する重合性化合物(b)の割合が5重量部よりも多い場合、水に対して膨潤性となりがちであり、成形物が耐水性に劣るものとなりがちである。組成物(i)には、必要に応じて、その他の成分を混合して使用することもできる。その他の成分としては、例えば、光重合開始剤、重合遮延剤や重合禁止剤、溶剤、増粘剤、改質剤、着色剤などが挙げられる。

【0075】光重合開始剤は、本発明で使用する活性エネルギー線に対して活性であり、組成物(i)を硬化させることができるものであれば、特に制限はなく、例えば、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤であって良い。

【0076】そのような光重合開始剤としては、例えば、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノンの如きアセトフェノン類；ベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、

14

2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンの如きケトン類；【0077】ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルの如きベンゾインエーテル類；ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの如きベンジルケタール類；N-アジドスルフォニルフェニルマレイミドの如きアジドなどが挙げられる。

【0078】また、光重合開始剤として、マレイミド系化合物の如き重合性光重合開始剤を用いることもできる。重合性光重合開始剤は、例えば、架橋重合性化合物(a)として使用できる化合物として例示した多官能マレイミドの如き多官能モノマーの他に、組成物(i)に混合使用できる单官能マレイミド系モノマーとして例示したような单官能モノマーであっても良い。組成物(i)に添加する光重合開始剤の使用量は、非重合性光重合開始剤の場合、0.005～20重量%の範囲が好ましく、0.05～5重量%の範囲が特に好ましい。

【0079】組成物(i)に添加することができる重合遮延剤や重合禁止剤としては、 α -ビニルスチレン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンなどのエネルギー線硬化性化合物としては重合速度の低いビニル系モノマー；tert-ブチルフェノールなどのヒンダントフェノール類などが挙げられる。エネルギー線として光線を使用する場合には、パターニング精度を向上させるために、重合遮延剤及び又は重合禁止剤と光重合開始剤を併用することが好ましい。

【0080】組成物(i)に添加することができる溶剤としては、組成物(i)と均一に混合する任意の揮発性の溶剤が挙げられる。組成物(i)に添加することができる増粘剤としては、例えば、ポリスルホン、ポリビニルビロリドン、ポリヒドロキメチルスチレンの如き線状重合体；クレイの如き粉末が挙げられる。組成物(i)に添加することができる改質剤としては、例えば親水性向上剤として作用するシリカゲル、酸化チタンの如き無機粉末；セルロースの如き有機粉末が挙げられる。組成物(i)に添加することができる着色剤としては、任意の染料や顔料、蛍光色素が挙げられる。

【0081】本発明の製造方法は、第1工程として、組成物(i)を基材に塗工し、組成物(i)の未硬化塗膜を形成する。基材の形状は特に限定されず、用途目的に応じた形状を探りうる。例えば、フィルム状(シート状を含む)、板状、塗膜状、スティック状、管状、円筒状、その他、複雑な形状の成型物などであり得るが、成形しやすさの面から、フィルム状又は塗膜状であることが好ましい。また、複数の微小ケミカルデバイスを1つの基材上に形成した後、切断して複数のデバイスとすることもできる。

【0082】基材の素材としては、重合体、ガラス、石英、セラミック、金属シリコンなど任意の物が使用でき

るが、成型性が良く生産性を高くできることから、重合体であることが好ましい。基材に使用できる重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン/マレイン酸共重合体、ポリスチレン/アクリロニトリル共重合体、ポリスチレン/メチルメタクリレート共重合体の如きスチレン系重合体；ポルスルホン、ポリエーテルスルホンの如きポリスルホン系重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルの如き（メタ）アクリル系重合体；ポリマレイミド系重合体；

【0083】ビスフェノールA系ポリカーボネート、ビスフェノールF系ポリカーボネート、ビスフェノールZ系ポリカーボネートの如きポリカーボネート系重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルベンテン-1の如きポリオレフィン系重合体；塩化ビニル、塩化ビニリデンの如き塩素含有重合体；酢酸セルロース、メチルセルロースの如きセルロース系重合体；ポリウレタン系重合体；ポリアミド系重合体；ポリイミド系重合体；ポリ-2, 6-ジメチルフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイドの如きポリエーテル系又はポリチオエーテル系重合体；ポリエーテルエーテルケトンの如きポリエーテルケトン系重合体；

【0084】ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレートの如きポリエステル系重合体；エボキシ樹脂；ウレア樹脂；フェノール樹脂などが挙げられる。これらの中でも、接着性が良好な点などから、スチレン系重合体、（メタ）アクリル系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリスルホン系重合体、ポリエステル系重合体が好ましい。基材に使用する重合体は、単独重合体であっても、共重合体であっても良く、また、熱可塑性重合体であっても、熱硬化性重合体であっても良い。

【0085】生産性の面から、基材に使用する重合体は、熱可塑性重合体又はエネルギー線硬化架橋重合体であることが好ましい。また、基材は、ポリマーブレンドやポリマーアロイで構成されていても良いし、積層体その他の複合体であっても良い。更に基材は、改質剤、着色剤、充填材、強化材などの添加物を含有しても良い。

【0086】組成物(i)を基材に塗工する方法としては、任意の塗工方法を用いることができ、例えば、スピノート法、ローラーコート法、流延法、ディッピング法、スプレー法、バーコーター法、X-Yアブリケータ法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、グラビア印刷法、ノズルからの押し出しや注型などが挙げられる。また、組成物(i)を特に薄く塗工する場合には、組成物(i)に溶剤を含有させて塗工した後、該溶剤を揮発させる方法を採用することもできる。塗工厚みは本発明により製造される微小ケミカルデバイスの凹部厚みとすることができる。

【0087】但し、組成物(i)は硬化により通常収縮するため、その分を考慮する必要がある。また、複数回

10

の塗工と露光によって、凹部を形成することも出来る。本発明の製造方法においては、第2工程として、組成物(i)の未硬化の塗工物に、凹部となるべき部分を除いて活性エネルギー線を照射（この操作を露光と称する場合もある）して、照射部分の組成物(i)を硬化させ、組成物(i)の活性エネルギー線非照射部を未硬化部分として残す。ここで言う硬化とは、組成物(i)が非流动性となり、未硬化部分の組成物(i)を選択的に除去出来る程度以上に硬化させることをいい、必ずしも完全硬化のみを意味するものではない。

【0088】本発明の製造方法に用いることのできる活性エネルギー線は、組成物(i)を硬化させることができるものであれば任意であり、例えば、紫外線、可視光線、赤外線、レーザー光線、放射光の如き光線；エックス線、ガンマ線、放射光の如き電離放射線；電子線、イオンビーム、ベータ線、重粒子線の如き粒子線が挙げられるが、取り扱い性や硬化速度の面から紫外線及び可視光が好ましく、紫外線が特に好ましい。硬化速度を速め、硬化を完全に行なう目的で、活性エネルギー線の照射を低酸素濃度雰囲気で行なうことが好ましい。低酸素濃度雰囲気としては、窒素気流中、二酸化炭素気流中、アルゴン気流中、真空又は減圧雰囲気が好ましい。

【0089】凹部となる部分以外の部分に選択的に活性エネルギー線を照射する方法は任意であり、例えば、照射不要部分をマスキングして照射する、あるいはレーザーなどの活性エネルギー線のビームを走査する、照射部分のみに焦点を結ばせる、といったフォトリソグラフィーの手法が利用できる。

【0090】未硬化部の寸法・形状は、フォトマスクの形状や非照射部の形状と完全に一致するわけではない。一般に、活性エネルギー線照射線量が多ければ、重合硬化部は非照射領域にまで入り込み、未硬化部の寸法は非照射部の寸法より小さくなり、逆に線量が少なければ、未硬化部の寸法は非照射部の寸法より大きくなる。未硬化部の寸法と非照射部の寸法の関係は、活性エネルギー線量の他、光重合開始剤の濃度や、重合遮断剤や重合禁止剤の濃度などにも依存する。

【0091】本発明の製造方法に於いては、第3工程として、露光後、非照射部分の未硬化の組成物(i)を除去し、組成物(i)硬化塗膜における塗膜の欠損部とする（以後、この操作を「現像」と称する場合がある）。未硬化の組成物(i)の除去方法は任意であり、例えば、圧縮空気などによる吹き飛ばし；ろ紙などによる吸引；水などの非溶剤の液体流による洗い流し；組成物(i)を溶解させる溶剤（界面活性剤、酸、アルカリを含む）による洗浄；揮発；分解などの方法が利用できる。

【0092】これらの中で、非溶剤の液体流による洗い流し又は溶剤洗浄が好ましい。溶剤や非溶剤による場合には、例えば、流动液体やシャワーを塗膜に当てるこ

50

による除去、攪拌液体中の浸漬、液体中の揺動や振動、液体中の気泡を塗膜に当てる方法、超音波洗浄などの方法が利用できる。現像によって形成される組成物(i)硬化物層の欠損部の形状・寸法は、概ね組成物(i)の未硬化部の形状・寸法と基本的に同じであるが、完全に一致するわけではない。例えば、未照射部分の未硬化の組成物(i)の除去が完全でなく、樹脂欠損部の底が基材表面に届いていない場合もあり得る。

【0093】未硬化の組成物(i)を除去する事によって、組成物(i)硬化物の欠損部として凹部が形成される。凹部は、未硬化の組成物(i)がほぼ完全に除去された部分として形成されていても良いし、その一部が除去されて形成されていても良い。凹部の寸法・形状は、上述の本発明の微小ケミカルデバイスに於ける空洞状の接液部の寸法・形状と同様である。

【0094】未硬化部を除去した後、凹部壁面に残存する未硬化の組成物(i)を硬化させるために、また、凹部壁面に於ける硬化部と未硬化部の境界部分を完全に硬化させるために、また、硬化部の硬度を更に増すために、活性エネルギー線を再度照射することが好ましい。この時の活性エネルギー線は、露光に使用したものと異なっていても良い。この再照射は、下記の本発明の第4工程と同時でもよく、或いは第4工程の後でも良い。

【0095】本発明の製造方法に於いては、第4工程として、凹部形成面の上にカバーなどの他の部材を液密に接着し、凹部と他の部材でもって空洞状の接液部、例えば毛細管状の流路を形成する。凹部形成面に接着する他の部材は、凹部形成面に密着し、凹部と該部材でもって空洞を形成可能なものであれば、その形状、素材、構造、表面状態などは任意である。

【0096】これらについては、例えば本発明に於ける基材と同様のものを使用できるが、その他に、多孔質膜などの分離膜であってもよく、更に、表面に凹部が形成されている部材、例えば基材表面に凹部が形成された部材の鏡像体であってもよい。凹部の表面に他の部材を接着することにより形成される空洞部の形状・寸法は、他の部材の接着面が平面である場合には、組成物(i)の欠損部として形成された凹部の形状・寸法と概ね同じである。

【0097】形成された凹部の表面に他の部材を接着する方法は任意である。例えば、架橋重合性化合物(a)として挙げた化合物を接着剤とし、活性エネルギー線照射により接着することも好ましい。また、組成物(i)の露光に際し、架橋重合性化合物(a)が完全に硬化しない程度に半硬化させ、未硬化部分を除去後、該部材と接触させた状態で活性エネルギー線を照射して、組成物(i)を完全硬化させると同時に該部材と接着する方法も好ましい。

【0098】あるいはまた、何らかの部材に活性エネルギー線硬化性の組成物を塗工し、活性エネルギー線を照

射して、該組成物が完全に硬化しない程度に半硬化させ、その半硬化塗膜面を凹部形成面と接触させた状態で活性エネルギー線を照射して、凹部形成面に接着する方法も好ましい。活性エネルギー線硬化性の組成物としては、組成物(i)が好ましく使用できる。

【0099】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳しく述べるが、本発明は、以下の実施例の範囲に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例における「部」は「重量部」である。

【0100】【化合物】以下の実施例及び比較例中で略称にて示した化合物は下記のものを意味する。

①V-4263：平均分子量約2000の3官能ウレタンアクリレートオリゴマー（大日本インキ化学工業株式会社製の「ユニディックV-4263」）

②HDDA：1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（第一工業製薬株式会社製の「ニューフロンティアHDDA」）

【0101】③M-114：ノニルフェノキシポリエチレングリコール（n=8）アクリレート（東亜合成化学株式会社製の「M-114」；HLB値=11.25；水、シクロヘキサン／トルエン混合溶媒の両者に可溶）

④N-177E：ノニルフェノキシポリエチレングリコール（n=17）アクリレート（第一工業製薬株式会社製の「N-177E」；HLB値=14.64；水、シクロヘキサン／トルエン混合溶媒の両者に可溶）

【0102】⑤M-113：ノニルフェノキシポリエチレングリコール（n=4）アクリレート（東亜合成化学株式会社製の「M-113」；HLB値=7.82；水に不溶；シクロヘキサン／トルエン混合溶媒に可溶）

⑥AM-90G：メトキシポリエチレングリコール（n=9）アクリレート（新中村化学工業株式会社製の「AM-90G」；HLB値=16.43；水に可溶；シクロヘキサン／トルエン混合溶媒に不溶）

【0103】⑦Irg. 184：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー社製の「イルガキュア-184」）

⑧DPMP：2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン（関東化学株式会社製）

【0104】【測定方法】実施例中の測定は次の方法により行った。

【重合性化合物の水に対する溶解性の測定】重合性化合物0.5部、0℃の水99.5部の混合溶液を調製し、激しく攪拌し、0℃にて24時間静置した後、目視にて判定し、相分離していないものを可溶とした。

【0105】【重合性化合物のシクロヘキサン／トルエン溶液に対する溶解性の測定】シクロヘキサン62.5部及びトルエン12.5部からなるシクロヘキサン／トルエン混合溶媒を用意し、重合性化合物25部、シクロヘキサン／トルエン混合溶媒75部を混合して25℃に

19

て激しく攪拌し、25°Cにて24時間静置した後、目視にて判定し、相分離していないものを可溶とした。

【0106】〔水接触角の測定〕試料を25°C、湿度60%に24時間静置した後、協和界面科学製接触角度計CA-X型を使用し、室温(24±2°C)にて、安定化時間3分で測定した。

【0107】〔水中浸漬による重量増加(膨潤度)の測定〕試料を45°Cにて5時間、真空乾燥させた後、秤量し、乾燥重量とした。この試料を25°Cの水に24時間浸漬した後、表面を汎紙で拭って秤量し、重量増加を測定した。膨潤度は次式によった。

$$\text{膨潤度} (\%) = \frac{\text{重量増加 (g)}}{\text{乾燥重量 (g)}} \times 100$$

【0108】〔組成物(i)の調製〕

〔組成物(i-1)〕架橋重合性化合物(a)として、V-4263を10部、及びHDDAを10部、重合性化合物(b)としてM-114を80部、光重合開始剤としてIrg. 184を5部、及び重合遮延剤としてDPMPを0.1部を均一に混合して組成物(i-1)を調製した。

【0109】〔組成物(i-2)〕架橋重合性化合物(a)として、V-4263を35部、及びHDDAを35部、重合性化合物(b)としてM-77Eを30部、光重合開始剤としてIrg. 184を5部、及び重合遮延剤としてDPMPを0.1部を均一に混合して組成物(i-2)を調製した。

【0110】〔組成物(i-3)〕エネルギー線硬化性化合物(a)として、ポリテトラメチレングリコール(平均分子量250)マレイミドカアリエート(特開平11-124403号公報の合成例13に記載の方法によって合成した)80部、重合性化合物(b)としてN-177Eを20部、重合遮延剤としてDPMP(関東化学株式会社製)0.01部を混合して組成物(i-3)を調製した。

【0111】〔実施例1〕

〔基材の作製〕5cm×5cm×1mmのアクリル樹脂板(三菱レイヨン株式会社製の「アクリライトL」)に組成物(i-1)を厚さ50μmのバーコーターで塗工し、窒素雰囲気中で100mW/cm²の紫外線を10秒間照射して塗膜を硬化させ、アクリル樹脂板の表面に組成物(i-1)硬化塗膜の形成された基材(1)を作製した。

【0112】〔第1工程〕基材(1)に50μmのバーコーターを用いて組成物(i-1)を塗工した。

〔第2工程〕窒素雰囲気中で、非露光部の形状が幅30μm、長さ30mmであるフォトマスクを通して、図1に示した溝状の凹部(3)となる部分以外の部分に、ウシオ電機株式会社製のマルチライト200型露光装置用光源ユニットを用いて、100mW/cm²の紫外線を2秒間照射することにより露光し、組成物(i-1)塗膜

20

を硬化塗膜(2)とした。

【0113】〔第3工程〕組成物(i-1)を溶解させる溶剤である2-ブタノンを洗瓶から噴出させて非照射部分の未硬化の組成物(i-1)を洗浄除去し、凹部(3)を形成した。

【0114】〔第4工程〕厚さ200μmの2軸延伸ポリスチレンシート(大日本インキ化学工業株式会社製)を5cm×5cmに切断し、カバーとして使用した。これに、接着剤として組成物(i-1)を50μmのバーコーターを用いて塗工し、上記の露光に用いたと同じ紫外線を1秒間照射して流動性が無くなる程度に半硬化させ、この半硬化塗膜面を第3工程で作製した、凹部が形成された塗膜面に密着させた状態で同じ紫外線を30秒間再照射してカバー(5)を接着剤(4)でもって接着した。

【0115】〔流入出口の形成〕その後、毛細管状の空洞(3)の両端部において、カバー(5)及び接着樹脂層(4)にドリルにて直径0.5mmの孔を穿って流入口(6)及び出口(7)を形成して、図1及び図2に示した、内部に毛細管状の空洞(3)を有する微小ケミカルデバイス[D-1]を作製した。

【0116】〔通水試験〕微小ケミカルデバイス[D-1]の流入口(6)に水を滴下したところ、水は自発的に毛細管状の空洞(3)に吸い込まれ、出口(7)に達した。毛細管状の空洞の表面は高い親水性であることが分かる。

【0117】〔共重合体の特性試験〕別途、組成物(i-1)を127μmを用いてガラス板に塗工し、露光に用いたと同じ紫外線を40秒間照射して、組成物(i-1)硬化物、即ち、架橋重合性化合物(a)と両親媒性の重合性化合物(b)の共重合体で形成された塗膜を得た。この塗膜の水との接触角は23度であった。また、ガラス板から剥離して測定したこの塗膜の膨潤度は約0.5%であった。

【0118】〔架橋重合性化合物(a)の特性試験〕重合性化合物(b)及び重合遮延剤を加えなかったこと、及び光重合開始剤を1重量部としたこと以外は、組成物(i-1)と同様にして活性エネルギー線硬化性組成物を調製し、127μmのバーコーターを用いてガラス板上に塗布し、露光に用いた紫外線と同じ紫外線を30秒間照射して、架橋重合性化合物(a)の単独重合体塗膜を形成し水との接触角を測定したところ、69度であった。

【0119】〔実施例2〕組成物(i-1)の代わりに、組成物(i-2)を使用したこと以外は、実施例1と同様にして微小ケミカルデバイス[D-2]を作製した。微小ケミカルデバイス[D-2]について、実施例1と同様の通水試験を行い同様の結果を得た。なお、この共重合体塗膜の水との接触角は18度であり、膨潤度は約0.5%であった。

21

【0120】[実施例3]組成物(i-1)の代わりに、組成物(i-3)を使用したこと以外は、実施例1と同様にして微小ケミカルデバイス[D-3]を作製した。微小ケミカルデバイス[D-3]について、実施例1と同様の通水試験を行い同様の結果を得た。この共重合体塗膜の水との接触角は25度、膨潤度は約0.3%であった。

【0121】なお、重合性化合物(b)及び重合遮延剤を加えなかったこと、及び光重合開始剤量を4重量部としたこと以外は、組成物(i-3)と同様にして活性エネルギー線硬化性組成物を調製し、架橋重合性化合物(a)の単独重合体塗膜を形成し、水との接触角を測定したところ、68度であった。

【0122】[比較例1]実施例1において用いた組成物(i-1)の代わりに、両親媒性の重合性化合物

(b)に代えて、水に不溶でありシクロヘキサン/トルエン混合溶媒に可溶な重合性化合物であるM-113を使用し、架橋重合性化合物(a):M-113の重量比を4:1、3:2、2:3、1:4とした組成物を使用したこと以外は、実施例1と同様にして微小ケミカルデバイスを作製した。実施例1と同様の通水試験を行ったところ、いずれも自発的に蒸留水が流路(接液部)に入り込むことはなかった。また、実施例1と同様にして共重合体の接触角を測定したところ、それぞれ、79.9度、87.4度、92.5度、95.2度であった。

【0123】[比較例2]実施例1において使用した組成物(i-1)の代わりに、両親媒性の重合性化合物

(b)に代えて、水に可溶でありシクロヘキサン/トルエン混合溶媒に不溶な重合性化合物であるAM-90Gを使用し、架橋重合性化合物(a):AM-90Gの比を4:1、3:2、2:3、1:4とした組成物を使用したこと以外は、実施例1と同様にして微小ケミカルデ

10

20

30

22

バイスを作製した。

【0124】得られた微小ケミカルデバイスについて、実施例1と同様の通水試験を行った結果、組成比が4:1及び3:2のものは蒸留水が自発的に流路(接液部)に入り込むことはなかった。また組成比が2:3及び1:4のものは、蒸留水が自発的に流路に入り込んだが、まもなく共重合体が膨潤して流路が閉塞した。

【0125】この結果から、重合性化合物(b)に代えて、水に可溶でありシクロヘキサン/トルエン混合溶媒に不溶な重合性化合物を用いた場合には、該化合物の組成比が低い場合には接液部表面の親水性は低く、該化合物の組成比を高めた場合には、接液部の親水性がそれほど増加しないうちに、水に膨潤性となってしまうことがわかる。

【0126】

【発明の効果】本発明は、高い親水性の接液部表面を有することにより広範囲の生体物質に対して低い吸着性を示し、且つ、耐水性低下を呈しない微小ケミカルデバイス及びその簡便な製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

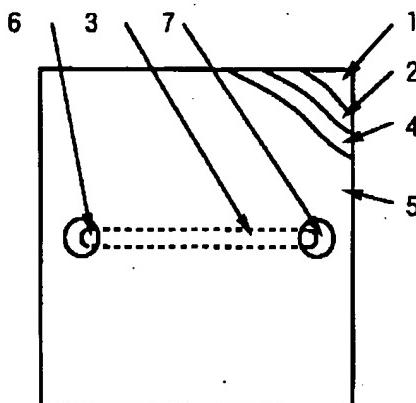
【図1】実施例1で作製した微小ケミカルデバイスをその表面に垂直な方向から見た平面図の模式図である。

【図2】実施例1で作製した微小ケミカルデバイスをその表面と平行な方向から見た立面図の模式図である。

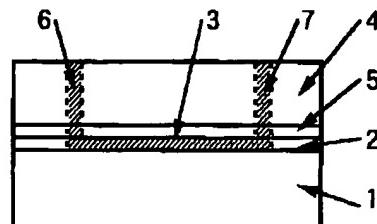
【符号の説明】

- 1: 基材
- 2: 光硬化性組成物(i)の硬化塗膜層
- 3: 四部、空洞部
- 4: 接着剤層
- 5: カバー(他の部材)
- 6: 流入口
- 7: 流出口

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	マークコード(参考)
G 01 N 37/00	1 0 1	G 01 N 27/26	3 3 1 E

F ターム(参考) 2G042 AA03 BD01 BD06 BD11 CA07
CB03
2G058 CA05 CC18
4G075 AA13 BB05 BD05 EB21 FC20
4J011 QA03 QA08 QA13 QA15 QA17
QA19 QA39 QA40 QB05 QB14
QB16 QB19 SA01 SA06 SA07
SA21 SA25 SA31 SA36 SA51
SA56 SA61 SA64 UA01 UA02
UA04 UA06 WA02 WA10